ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DES AZOBENZOLS

VERKÜRZTE FASSUNG
DER
INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

HUBERT WOLFGANG JAECK
RIEHEN

BASEL / BUCHDRUCKEREI WERNER-RIEHM / 1922

Herrn Wolfgang Jaeck wurde von der Mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. Dezember 1921 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.

Genehmigt von der Mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 15. Dezember 1921.

Prof. Dr. *H. Mohrmann.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Das Problem.

Die in letzter Zeit systematisch durchgeführten elektrochemischen Oxydationen aromatischer Körper zeigen alle, daß der anodische Sauerstoff, der in letzter Linie zu einem gänzlichen Abbau zu Kohlendioxyd und Wasser führt, die Eigenschaft besitzt, *Hydroxylgruppen* in den Kern einzuführen. So erhielten *Fr. Fichter* und *R. Stocker*[1]) aus Phenol Dioxyphenole, ebenso *Fr. Fichter, Fr. Ackermann*[2]) und *E. Brunner*[3]).

Aber auch hydroxylfreie Benzolderivate lassen sich hydroxylieren: so entstanden Hydrochinon und Brenzkatechin bei der Elektrolyse von Benzol[4]), Hydrochinon und Hydrochinoncarbonsäure neben Brenzkatechin aus Benzoesäure[5]).

So war es denn von Interesse, das Azobenzol elektrochemisch zu oxydieren, denn schon 1917 ließ sich Heilpern[6]) durch den Gedanken verlocken, in dieser Weise zu mehrwertigen interessanten Oxydationskörpern zu gelangen.

Über das Problem der rein elektrochemischen Oxydation des Azobenzols ist sehr wenig gearbeitet worden; die Literatur beschränkt sich eben immer wieder auf die Angaben von Heilpern. Dieser Forscher will dabei glatt Tetraoxyazobenzol erhalten haben; als Beweis dafür gab er Elementaranalysen seines Elektrolysenproduktes an, welche tatsächlich auf den erwähnten Oxykörper hinweisen.

Es schien aber von Anfang an merkwürdig, daß sich diese Oxydation ohne Nebenreaktion abspielen sollte in ganz vorzüglicher Ausbeute. Dies widerspricht den heutigen Erfahrungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Oxydation, die doch immer deutlicher zeigen, daß es nicht möglich ist, eine bestimmte ge-

---

[1]) B. 47, 2003 (1914).
[2]) Helv. II, 583 (1919).
[3]) Bull. Soc. chim. de France (4) 19; 283 (1916).
[4]) Fr. Fichter und R. Stocker (siehe 1).
[5]) Fr. Fichter und Uhl. Helv. III, 22 (1920).
[6]) Zeit. El. Ch. 4, 89–90.

wünschte Oxydationsstufe ohne Zwischenprodukte, Nebenreaktionen, Weiteroxydation und Zersetzung quantitativ zu erhalten.

Es wurde mir daher die Aufgabe gestellt, die Oxydation von Azobenzol zu studieren und die angebliche glatte Bildung von Tetraoxyazobenzol zu kontrollieren.

A. Systematische Vorversuche über die elektrochemische Oxydation des Azobenzols in Schwefelsäure.

Die aus der Arbeit Heilperns ersichtlichen Versuchsdaten sind sehr mangelhaft; zwar ist die angewandte Strommenge angegeben, aber über das Elektrodenmaterial und die Stromdichte, deren richtige Wahl doch ausschlaggebend ist, ist nichts erwähnt: Heilpern teilt mit, daß er Azobenzol in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und diese Lösung in eine Tonzelle bringt. Als Kathodenflüssigkeit wählt er eine ziemlich konzentrierte Lösung von Ätzkali oder sogar von chromsaurem Kali! Durch das System sendet er einen Strom von 3—4 Amp. während zirka 5 Stunden unter ausreichender Kühlung.

Diese spärlichen Angaben verunmöglichen eine richtige Wiederholung des Heilpernschen Versuches, deshalb war es hier erforderlich, eine ganze Reihe systematischer Versuche durchzuführen.

Variation der Versuchsbedingungen.

Wir bedienten uns der Schwefelsäure als Kathoden- und Anodenflüssigkeit. Mannigfaltige Versuche ohne Diaphragma, unter Variation der in Betracht kommenden Faktoren, wie Konzentration der Schwefelsäure, des Depolarisators, Temperatur, Elektrodenmaterial und Stromdichte, zeigten uns die Unentbehrlichkeit eines Diaphragmas, da ohne solche Tonzellen nur ganz indifferente Harze entstanden.

Der Anolyt bestand also aus Schwefelsäure, in die wir $^1/_{20}$ Mol. = 9,1 gr Azobenzol eintrugen; der Katholyt aus 4 n-Schwefelsäure, mit einem Bleicylinder, eventuell einer Bleispirale zur Abkühlung mit Wasser.

Zuerst wurde die Bleisuperoxydanode gewählt und dabei

a) die Konzentration der Anodenschwefelsäure von 1-n- bis 65 % erhöht,
b) die Temperatur zwischen 10° und 80° variiert,
c) die Stromdichte von 0,03 bis 0,2 Amp./cm² variiert,

d) es wurde mit der willkürlichen Annahme der Bildung eines Monooxyazobenzols gearbeitet und dabei in einer neuen Reihe von Versuchen die zu dem Vorgang erforderliche Strommenge bis zur vierfachen Menge erhöht.

Aber im günstigsten Falle wurden nur 32 % des Ausgangsmaterials verändert, wovon 22 % aus Harzen bestanden! Der Rest, also kaum 1 gr, verhielt sich wie ein Gemisch von orangen Oxyazokörpern, löslich in Alkalien unter Orangefärbung, acetylierbar, reduzierbar unter Entfärbung durch Stannochlorid und konzentrierte Salzsäure.

Die Zusammensetzung des Gemisches war jedoch zu kompliziert und die Ausbeuten viel zu gering, um an eine nähere Untersuchung der Bestandteile zu denken.

Dabei erwiesen sich eine hohe Konzentration der Anodenschwefelsäure mit Abkühlung und eine hohe Stromdichte am vorteilhaftesten. Überstieg jedoch die Stromdichte 0,2 Amp./cm^2, so wurden nur Abbauprodukte wie Essigsäure, Phenol, Ameisensäure und gänzlich unlösliche Harze erhalten; auch die Konzentration der Schwefelsäure durfte 65 % nicht übersteigen, da sie sonst die Bleianode zu stark angriff.

Es war somit der Variation der Stromdichte und der Konzentration des Anolyts eine Grenze gesetzt. Deshalb wählten wir in der Folge eine Platinode, die uns erlaubte, stark konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden.

Das Anodenmaterial ist aber von so großem Einfluß auf den Gang der Elektrolyse, daß es sich hier wieder als notwendig erwies, alle Versuchsmöglichkeiten auszuprobieren. Wie bei der Bleianode variierten wir die Versuchsbedingungen, eine nach der anderen, und führten so eine sehr große Anzahl Elektrolysen aus.

Die Untersuchung aller dieser Elektrolysen war ebenso mühevoll wie zeitraubend, der Erfolg lange Zeit gering. Der größte Teil der Elektrolysenprodukte waren nämlich Harze, die sich nicht aufarbeiten ließen; annähernd konnten wir den Gang der elektrolytischen Oxydation auf indirektem Wege verfolgen durch Bestimmung der Abbauprodukte, so z. B. des Ammoniaks, des p-Aminophenols und des Stickstoffgehaltes des Elektrolysenproduktes nach der Kjeldahl-Methode.

Auf diese Weise konnten wir Tabellen aufstellen und Kurven zeichnen, die uns doch einen Einblick in den sehr komplizierten Verlauf der Elektrolyse gestatteten.

Ein einheitliches Produkt mit einem Stickstoffgehalt von 11,7 %, wie es Heilpern gefunden haben will, war auf jeden Fall nie zu erhalten. Das Maximum überschritt nicht 7,4 % N und stimmte mit einem Optimum der Elektrolysen überein: je größer der Stickstoffgehalt des Rohproduktes, um so größer war die Menge der isolierbaren Körper. Und zwar war dieses Optimum an ganz bestimmte Versuchsbedingungen geknüpft. Die Schwefelsäure erreichte dabei eine Konzentration von 92 %, so daß wir in dieser Hinsicht wenigstens und unabhängig von ihm zu der gleichen Bedingung wie Heilpern gelangten. Die Stromdichte darf nicht 0,2 Amp./cm² überschreiten, und während des ganzen Vorganges muß stark mit Eis abgekühlt werden; die Strommenge entspricht etwa dem 1½fachen derjenigen Menge, die theoretisch erforderlich wäre, um Azobenzol in Tetraoxyazobenzol zu oxydieren.

Verarbeitung der Oxydationsprodukte.

Jede Elektrolyse wurde folgendermaßen verarbeitet: Der Anolyt wurde mit der vierfachen Menge Eis verdünnt; dabei schied sich fast alles gelöste als schmutzige, dunkelrote Masse aus. Diese wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen; das Filtrat blieb dunkelrot gefärbt und wurde mit Äther ausgezogen.

Um den Niederschlag vom unveränderten Azobenzol zu trennen, wurde er mit doppeltnormaler Lauge oder Ammoniaklösung behandelt, wobei nur noch das Azobenzol zurückblieb; wir vermieden eine höhere Konzentration der Lauge, sowie Erwärmen, um jeder Zersetzung des Produktes vorzubeugen. Es wurde sofort vom Azobenzol abfiltriert und das dunkelbraune Filtrat mit Salzsäure versetzt bis zur vollständigen Ausfällung; der Niederschlag war ein amorpher, braunschwarzer Körper. Inzwischen wurde das Azobenzol gewaschen, bei 50° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz und gewogen.

Der amorphe Niederschlag seinerseits wurde abfiltriert, was viele Stunden beanspruchte wegen seiner kolloidalen Beschaffenheit, ausgewaschen, was ebenfalls sehr viel Zeit erforderte, und zwar, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlorionen reagiert, und bei 70—80° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz (2 bis 3 Tage), wobei er ein metallglänzendes, dunkelgrünliches Aussehen erhielt.

Das salzsaure Filtrat, gelbrot gefärbt, wurde mit Äther extrahiert, dann auf dem Wasserbade stark eingeengt und mehrmals

mit Äther ausgezogen; nach dem Abdestillieren blieb eine sehr geringe Menge eines roten, kristallinischen Gemisches zurück.

Dieses Produkt aus dem salzsauren Filtrat, das Extraktionsprodukt aus der Anodenflüssigkeit und der feste Niederschlag wurden alle drei einzeln untersucht.

Untersuchung des Äther-Extraktes aus der vom Niederschlag abfiltrierten Anodenflüssigkeit. Die mit Äther extrahierte, ziegelrote, kristallinische Masse war in Natronlauge löslich unter Braunfärbung; sie fiel wieder mit Säuren als roter, amorpher Körper aus, in Überschuß von Säuren löslich unter Rotfärbung. Die schwach saure Lösung wurde abfiltriert.

a) Das Filtrat gab, mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, Essigester: es handelte sich jedoch nur um kleine Quantitäten von Essigsäure. Es gab auch mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol, der nie über 0,1 gr stieg.

b) Der Rückstand war in viel heißem Wasser mit gelber Farbe löslich, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, woraus er in kleinen, roten Kriställchen mit dem Schmelzpunkt 186° auskristallisierte; unter dem Mikroskop schienen sie jedoch nicht ganz einheitlich zu sein, erst später fiel uns auf, daß die alkoholisch-wäßrige Lösung mit Schwefeldioxyd behandelt einen einheitlichen Körper gibt mit dem Schmelzpunkt 202°. Es war demnach anzunehmen, daß es sich um ein Gemisch zweier Körper handelte, wovon der eine eine höhere Oxydationsstufe des andern vorstellt und daß 185° der Mischschmelzpunkt war. Diese Kristalle ließen sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren, worauf sie als hellbraune Fasern vom Schmelzpunkt 188° auskristallisierten; nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Benzin stieg der Schmelzpunkt auf 193°.

Dieser Rückstand betrug aber nur 0,2 bis 0,3 gr und nach den vielen Operationen war leider viel zu wenig vorhanden, um Elementaranalysen ausführen zu können.

Untersuchung des Äther-Extraktes aus dem salzsauren Filtrat. Der schon erwähnte geringe rote Rückstand zeigte die gleichen Eigenschaften wie der des ersten Filtrates; er gab auch rote Kristalle mit dem Schmelzpunkt 186°, und mit dem Essigsäureanhydrid 192,5°. Zu bemerken ist, daß der rote Körper aus absolutem Alkohol schön hellgelb auskristallisierte, aber an der Luft sogleich schmutzig und wieder rot wurde; offenbar entsteht

eine Modifikation des ersten Körpers durch Anziehen von Wasser oder durch Oxydation.

Untersuchung des Rohproduktes. Fünfundzwanzig Elektrolysen ergaben aus 250 gr Azobenzol 122 gr Rohprodukt. Zurückgewonnen wurden 105 gr Azobenzol.

Der Niederschlag wurde zuerst im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert; nach drei Tagen färbte sich der Äther noch gelb, also ist die Extraktion noch nicht beendet. Dieser in Äther lösliche Teil stellte eine grüngelbe Substanz dar, die, in absolutem Alkohol umkristallisiert, zuerst kleine goldgelbe Kriställchen mit dem Schmelzpunkt 178,5° gab, die an der Luft dunkel wurden; die Mutterlauge hinterließ ein braunoranges Pulver mit ungenauem Schmelzpunkt von 235° bis 245°.

Darauf wurde das Elektrolysenprodukt, ebenfalls im Soxhlet, mit Alkohol extrahiert, fünf, sechs Tage lang, ohne daß alles in Lösung ging; aus dieser Lösung schieden sich metallglänzende, nicht einheitliche, grünliche Kristalle aus, die an der Luft dunkelorange wurden. Es schien deshalb vorsichtiger, den Körper sofort nach dem Abdestillieren des Alkohols mittelst Essigsäureanhydrid zu acetylieren: er löste sich rot auf. Einige Zeit gekocht, färbte sich die Flüssigkeit plötzlich braun, beim Erkalten kristallisierten schöne rotorange Nadeln aus, wovon ein Teil bei 188°, der andere bei 243° schmolz. Dieses Gemisch, in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gelöst, schied zuerst schön glänzende, orangerote Kristalle aus mit dem Schmelzpunkt 246°; dieses Acetylderivat entspricht übrigens, nach Aussehen und Schmelzpunkt, dem Acetylderivat (dem angeblichen Triacetyltetraoxyazobenzol) von Hilpern. Die Mutterlauge gab noch gelborange Kristalle mit dem Schmelzpunkt 193°.

Zusammengefaßt haben wir es bis jetzt mit drei Körpern zu tun:

a) eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 178—186°, je nach dem Reinheitsgrade, ließ sich durch Reduktion und Acetylieren in den zweiten überführen;

b) mit dem Schmelzpunkt 193°, als Acetylderivat, der mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure die Farbreaktion von Heilpern gab;

c) ein Acetylderivat F = 246°, welches dem Schmelzpunkt nach dem Acetylderivat von Heilpern noch näher stand, gab aber Färbungen, welche blaustichiger und tiefer waren als die des zweiten Körpers.

Qualitativ unterscheiden sie sich nach ihrer Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure: Spuren vom ersten färben orange, vom zweiten orange- bis ziegelrot, vom dritten reinviolett bis rotviolett. Das Gemisch der beiden letzten Acetylderivate färbt orangerot; es ist somit leicht, da ja beide immer voneinander getrennt werden müssen, ihre Reinheit zu kontrollieren.

Beide Acetylderivate lassen sich sehr leicht in der Wärme mit Alkalien verseifen; das erste gibt ein oranges Natriumsalz, das zweite schöne rote, glänzende Natriumsalzkristalle; beide Salze sind in Wasser löslich, das zweite schwerer. Die Lösungen werden mit Säuren versetzt und ergaben dann: die erste einen gelborange, die zweite einen grünlichgelben Oxykörper; beide lösten sich mit Reduktionsmitteln wie Stannochlorid und Salzsäure farblos auf.

Die Ausbeuten waren aber gering. Vom höher schmelzenden Körper erhielten wir analysenrein 1,5 gr (1,0 %) und vom andern 2 gr (1,4 %). Nach der Äther- und Alkoholextraktion waren noch 110 gr von den ursprünglichen 122 gr des Rohproduktes zurückgeblieben.

Dieser Rest ließ sich durch Essigsäureanhydrid angreifen und löste sich zum Teil darin auf unter Braunfärbung, jedoch nur langsam und schwach. Er wurde deshalb mit der doppelten Menge wasserfreiem Natriumacetat innig gemischt, mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die sich abscheidende dunkelbraune Masse filtriert und getrocknet; eine Ätherextraktion im Soxhlet gab wieder rote Kriställchen, die nach Reinigung durch Acetylieren und Umkristallisieren wieder den Schmelzpunkt 193° zeigten, etwa 0,5 gr; in Alkohol dagegen löste sich nur noch wenig auf. Es wurde daraus ein braunes amorphes Pulver gewonnen, das sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ und über 300° schmolz.

Der Hauptrückstand der Acetylierung löste sich nicht mehr in Essigsäureanhydrid auf; auch bei wiederholtem Acetylieren enthielt er keine äther- und alkohollöslichen Bestandteile mehr. Er war jedoch verändert und löste sich nur noch schwer in Natronlauge auf, selbst nach längerem Erwärmen; entweder hatten sich sehr hochmolekulare, schwer verseifbare Acetylprodukte oder komplizierte Polymerisations- und Kondensationsprodukte gebildet, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: selbst Aceton und Nitrobenzol lösten nur wenig auf und gaben keine Kristalle, son-

dern Gemische hochschmelzender Körper, die konzentrierte Schwefelsäure nur noch schwach rot färbten. Dieses Harz ist unzersetzbar und destilliert nicht einmal im Vacuum beim Erhitzen auf der freien Flamme; er ließ sich auch mit den stärksten Reduktionsmitteln nicht spalten, selbst nicht bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Stannochlorid oder mit Zink- und Natronlauge oder mit Hydrosulfit; es ist also nicht sicher, ob wir überhaupt noch Azokörper vor uns haben.

B. Endgültige Methode der Oxydation.

Elektrolysen mit konz. Schwefelsäure, Diaphragma, Platinode.

Um schneller vorwärts zu kommen, wurden ununterbrochen zwei bis drei große Elektrolysen nebeneinander ausgeführt, je mit 30 oder 40 gr Azobenzol in 300 bis 400 cm^3 Schwefelsäure, mit 4 bis 4,5 Amp./cm^2 während 10 oder 12 Stunden, unter Abkühlung mit kaltem Wasser durch Bleispiralen im Kathodenraum und Eiskühlung äußerlich. Für 30 gr Azobenzol wurden im Durchschnitt 2880 Amp.-Min. gebraucht; die Theorie verlangt 2121 Amp.-Min. für die Bildung von Tetraoxyazobenzol.

Unverändert blieben 8 gr, resp. 10,5 gr Azobenzol, je nachdem 30 gr oder 40 gr elektrolysiert wurden, also 26—27 %. An Rohprodukt wurde erhalten 15,5 gr, resp. 22 gr. Davon ließen sich 20 % mit Äther extrahieren und 30 % mit Alkohol. Die Hälfte blieb also zurück als dunkelbraunschwarzer amorpher Körper, unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aber doch nicht mehr so harzig und schwarz aussehend wie bei den früheren Versuchen.

Der größte Teil der zwei schon gefundenen Körper ließ sich aus dem Ätherextrakt des getrockneten Rohproduktes isolieren: von diesem, in Äther löslichen Teil konnten 80 % acetyliert werden, davon gaben zwei Drittel den höher schmelzenden und ein Drittel den niedriger schmelzenden Körper.

Der alkoholische Extrakt des trockenen Rohproduktes gab nur wenig (zirka 5 %) von den höher schmelzenden, aber noch 15 % von dem Körper F = 193°.

Der Rest war wieder eine braune Masse, sehr hoch schmelzend, löslich mit kirschroter Farbe in konz. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in Alkalien und daraus dunkelbraun ausfällbar mit Säuren; es wird mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht aufgelöst, aber verändert, und ist dann amorph und heller in der Farbe.

Die beiden früher erwähnten Filtrate, das schwefelsaure und das salzsaure (Seite 7), lieferten auch noch zirka 0,5 gr des Körpers F = 193° pro Elektrolyse.

Eine Elektrolyse mit 30 gr Azobenzol ergab vollständig analysenrein 2,5 gr des Acetylderivates mit F = 246°, welcher durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Benzol noch bis auf 257° stieg und 1,5 gr des andern mit F = 193°. Die Herabsetzung der Temperatur, die wir 28° nie überschreiten ließen, begünstigt also die Bildung des höher schmelzenden Körpers.

Doch stießen wir wieder auf neue Schwierigkeiten während der Elektrolyse; mancher Versuch mußte unterbrochen werden, weil die Temperatur im Anolyten auf 60° stieg und der Widerstand der Zelle ganz enorm wurde. Es stellte sich heraus, daß meistens nach der dritten Elektrolyse mit dem gleichen Diaphragma dieses einen stets wachsenden Widerstand und infolgedessen eine starke Erwärmung verursachte; vermutlich verstopften sich die Poren mit festem Azobenzol, das bei langsamen Diffundieren der nur vierfach normalen Schwefelsäure des Kathodenraumes in den Anodenraum ausfällt. Passierte dieses, so waren auch die Elektrolysenprodukte harziger und die Ausbeuten an den beiden Körpern gering. Um diesem Nachteil vorzubeugen, wurde von einer großen Anzahl Tonzellen diejenige ausgewählt, welche in der Zeiteinheit am meisten Wasser austropfen ließ, also die mit den größten Poren. In der Tat verstopfte sie sich nicht mehr und leistete den kleinsten Widerstand.

Endgültige Elektrolyse mit bester Ausbeute.

Unter Berücksichtigung aller bis jetzt gesammelter Erfahrungen konnten wir endgültige Elektrolysen nach folgenden Vorschriften verwirklichen unter bedeutender Verbesserung der Ausbeuten:

Anolyt: 40 gr Azobenzol in 400 cm^3 92%iger Schwefelsäure aufgelöst, in ein ausgewähltes Diaphragma mit möglichst geringem Widerstand gebracht, werden mit einer Platin-Anode elektrolysiert bei einer Stromdichte von 0,19 bis 0,20 Amp./cm^2.

Katholyt: zweifach normale Schwefelsäure, besser viermal normale und die entsprechende Menge Eis, mit Bleispirale als Kathode.

Die ganze Zelle wird in ein Gemisch von Eis und Kochsalz gestellt; dieses Gemisch muß jede Stunde erneuert werden.

Strommenge: 4 Amp. während 15 Stunden. Sobald die Temperatur im Anodenraum 12° überschreitet, muß der Strom unterbrochen werden; 10° soll die Durchschnittstemperatur sein.

Auf diese Weise wurden 20 gr Rohprodukt erhalten und 16,5 gr Azobenzol zurückgewonnen; aus den Filtraten waren noch 2 bis 2,5 gr Substanz zu extrahieren.

Das Rohprodukt, eine dunkelgrün glänzend aussehende amorphe Masse, wie es Heilpern beschreibt, wird im Soxhlet-Apparat zuerst mit Äther (7 gr), dann mit Alkohol (5,8 gr) extrahiert, zurück bleiben 7,2 gr, die allerdings bei wiederholtem Pulvern und Extrahieren den Alkohol immer wieder färben. Weder die mit Äther, noch die mit Alkohol extrahierte Substanz ist einheitlicher Natur. Wir fanden es deshalb am vorteilhaftesten, die Gemische zur Trennung zu acetylieren. Dadurch entstehen im wesentlichen die zwei Acetylderivate; das eine kristallisiert schon während der Acetylierung aus dem Essigsäureanhydrid aus, ist in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff auch ziemlich schwer löslich, gibt daraus die schönen, hellrot glänzenden Nadeln von Smp. 257° (gibt in konz. Schwefelsäure eine rein violette Färbung, in konz. Lösung rotviolett) und ist in den andern Lösungsmitteln schwer löslich. Das andere Derivat, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid und Benzol, gibt daraus die stumpfrötlichgelben Nadeln von bräunlichem Ton vom Smp. 193° (in konz. Schwefelsäure ziegelrote oder satt orangegelbe Färbung). Auf Grund der Differenz in der Löslichkeit lassen sich diese Produkte durch fraktionierte Kristallisation trennen. Insgesamt wurden aus den 23,5 gr veränderten Azobenzols erhalten 6,16 gr (26 %) des Acetylderivates vom Smp. 257° (aus dem Ätherextrakt und aus dem Alkoholextrakt) und 4,26 gr (18 %) des Acetylderivates vom Smp. 193° (aus den Filtraten und aus den Alkoholextrakten).

Die Elektrolysenbedingungen stellen ein Optimum dar: wird einer der Versuchsfaktoren verschoben, so verschlechtert sich sofort die Ausbeute an isolierbaren Körpern. Auf diese Weise erhielten wir endlich genügend Material, um die Natur der entstandenen Körper aufzuklären.

C. Di-acetyl-4,4'-dioxy-azobenzol.

Die Ergebnisse der Analysen des Acetylderivates vom Smp. 193° kommen prozentual dem Di-acetyl-4,4'-dioxy-azobenzol nahe; dieser Körper ist von *Willstätter* und *Benz*[1]) in ihrer Arbeit über

[1]) B. *40*. 1582 (1907).

Chinoide ausführlich beschrieben; sie fanden aber den Schmelzpunkt 198°. Darum kristallisierten wir den Körper, wie *Willstätter*, ein paarmal aus Eisessig um, kamen aber trotzdem nicht höher als 193,5°. Allerdings spielen hier komplizierte Isomerieverhältnisse mit: die beiden genannten Autoren beschreiben zwei Isomere des p-Azophenols, die sich je noch in zwei Modifikationen teilen, je nachdem man sie über 100° trocknet oder im Vacuum über Schwefelsäure; auch in den Acetylderivaten treten diese Isomerieerscheinungen auf; je nachdem auch ob man in neutraler oder in alkalischer Lösung acetyliert, entstehen Produkte vom Schmelzpunkt 198° oder 192°. Es erscheint allerdings nicht ganz erklärlich, wieso wir zu dem letzten Isomeren kommen sollten, denn wir acetylieren doch mit Essigsäureanhydrid ohne Natronlauge. Vielleicht liegt bei uns ein Gleichgewicht zweier Isomeren vor, oder es haftet unserem Präparat eine Verunreinigung von ähnlichem chemischem Charakter hartnäckig an, was bei der komplizierten Darstellung und Trennung wohl verständlich wäre.

Für die Analyse wurde bei 110° getrocknet.

I. 0,1352 gr Substanz gaben 0,3212 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O
II. 0,2111 » » » 0,5022 » » » 0,0924 » »
III. 0,1484 » » » 0,3521 » » » 0,0659 » »
IV. 0,1046 » » » 8,5 cm^2 N_2 (21°, 735 mm)
V. 0,1385 » » » 11,5 » » (22°, 734 »)
VI. 0,1284 » » » 10,1 » » (20°, 744 »)
VII. 0,2806 » » in 10,4 gr Benzol gelöst gaben eine Siedepunkterhöhung von 0,190°.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$:

Ber. C: 64,41 %	H: 4,73 %	N: 9,4 %		Mol. Gew. 298,21
Gef. C: I. 64,81	» 5,0	» IV. 9,12		VII. 282,5.
II. 64 90	» 4,89	» V. 9,28		
III. 64,73	» 4,97	» VI. 9,23		

Trotzdem sind wir überzeugt, daß unser Körper mit dem von *Willstätter* identisch ist. Eine weitere Stütze dafür bietet übrigens noch das Vorhandensein des Körpers vom Smp. 175° bis hinauf zu 186°, den wir als rote Kriställchen mit Äther aus dem ersten Filtrat isolierten; der Schmelzpunkt stieg nämlich durch Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure bis auf 202° und nach darauffolgender Acetylierung auf 193°; bekanntlich ist es *Willstätter* und *M. Benz* gelungen, das p-Azophenol mit Silberoxyd in ätherischer Lösung zum entsprechenden Zweikernchinon, dem Chinonazin, $O=C_6H_4=N.N=C_6H_4=O$, zu oxydieren; das Chin-

hydron dieses Chinazins besitzt den Smp. 181°—182° und läßt sich leicht zum p-Azophenol reduzieren vom Smp. 202°. Die Elektrolysen lieferten uns also in geringer Menge dieses Chinhydron in unreinem Zustande.

Verseifung: Ist unser Körper wirklich das pp'-Diacetyldioxyazobenzol, besitzt er also zwei Acetylgruppen, so muß seine quantitative Verseifung mit Lauge bei darauffolgender Versetzung mit Phosphorsäure und Destillation mit Wasserdampf so viel Essigsäure durch Titration ergeben, als den zwei Acetylgruppen entspricht. Diese Bestimmung der Essigsäure in Acetylderivaten wurde nach der Methode von *A. Classen*[1]) ausgeführt; Classen wendete allerdings 5 gr Substanz an, wobei immer noch Fehler bis 3 % möglich sind: 1,3345 gr Substanz wurden mit 20 cm^3 n-NaOH verseift und mit überschüssiger H_3PO_4 versetzt, drei Stunden lang mit Wasserdampf destilliert und zuletzt die ganze Flüssigkeit abdestilliert; das Destillat verbrauchte 81,3 cm^3 0,1-n. NaOH.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$: $(CH_3CO)_2$ Ber. 28,86 % Gef. 26,21 %.

Führt man die Ent-Acetylierung des Acetylderivates mit konzentrierter Natronlauge durch, so kristallisiert beim Abkühlen das entstandene Natriumsalz mit oranger Farbe aus; in Wasser ist es leicht löslich. Säuren fällen aus der Lösung einen gelborange oder gelbgrünen Niederschlag, der, aus Benzol umkristallisiert, braune Kriställchen vom Smp. 204° bildete. Die älteren Autoren geben für p-Dioxyazobenzol $HO.C_6H_4.N=N.C_6H_4.OH$ (p-Azophenol) als Schmelzpunkt 200 [2]) oder 204° (unter Zersetzung) [3]); erst *R. Willstätter* und *M. Benz*[4]) haben die Verhältnisse dahin geklärt, daß zwei Isomere in je zwei Modifikationen vorliegen, die sich durch ihre Farbe etwas unterscheiden (das Beta-Isomere vermag zudem Kristallwasser zu binden), und daß der Schmelzpunkt bei 215° liegt. So hoch konnten wir den Schmelzpunkt unseres Körpers nicht treiben, auch ist er, wie das Acetylderivat, vermutlich noch immer etwas verunreinigt.

Spaltungsreduktion. Die Reduktion wurde mit Stannochlorid und Salzsäure ausgeführt unter Erwärmung bis zur Entfärbung der Lösung; diese wurde stark verdünnt und das Zinnion

[1]) A. Classen, Maßanalyse, 272.
[2]) Bohn, Heumann, B. *17*, 275 (1884).
[3]) Weselsky, Benedikt, A. *196* (1879).
[4]) B. *39*, 3492 (1906).

mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung im Vacuum auf dem Wasserbade eingeengt, wobei der überschüssige Schwefelwasserstoff und etwas zugesetzter Zinkstaub die Oxydation der entstandenen Produkte verhindern. Es entstand dabei nur p-Amidophenol, erkennbar an den charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid etc. Auch konnte das beständige p-Amidophenolsulfat isoliert werden.

D. 4,4'-Biphenyl-disazophenol.

Das höher schmelzende Acetylderivat, an dem wir den Schmelzpunkt durch Umkristallisieren und Reinigen schließlich von 246° auf 257° gebracht hatten, dürfte wohl dem von *J. Heilpern* beschriebenen angeblichen Triacetyltetraoxyazobenzol, rötlich gelbe Nadeln vom Smp. 240 bis 243°, entsprechen. Allerdings gibt er als Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure kirschrot an, während in Wirklichkeit ein schönes Violett auftritt; außerdem ergibt seine Analyse Gehalte (58,02 % C, 4,04 % H und 7,85 % N), die weit von der Wirklichkeit entfernt sind. Unser Acetylderivat vom Smp. 257° bildet schön glänzende, orangerote Kristalle. Es muß zur Analyse bei 110° getrocknet werden.

I. 0,1390 gr Substanz gaben 0,3642 gr CO_2 und 0,0564 gr H_2O
II. 0,1294 » » » 0,3392 » » » 0,0509 » »
III. 0,1204 » » » 12,17 cm^3 N_2 (18°, 750 mm)
IV. 0,1023 » » » 11,6 » » (22°, 745 »)
V. 0,1222 » » » 13,6 » » (20°, 750 »)
VI. 0,1561 » » » in 30,217 gr Aethylenbromid 0,0875° Siedepunktserhöhung
VII. 0,1560 » » » in 30,00 gr Aethylenbromid 0,0825° gr Siedepunktserhöhung

$C_{26}H_{20}O_3N_4$:

Ber. C: 71,45	H: 4,62	N: 12,84 %	Mol. Gew. 436,33	
Gef. C: I. 71,47	» 4,54	» III. 12,71 %	» » VI. 392	
II. 71.51	» 4,40	» IV. 12,86 %	» » VII. 405,8	
		» V. 12,79 %		

Diese Bestimmungen führen also auf die Formel $C_{26}H_{20}O_3N_4$; die ungerade Zahl der O-Atome kann nur so gedeutet werden, daß ein Sauerstoffatom indifferent, nicht acetylierbar ist. Man muß also die Formel auseinanderziehen in $C_{24}H_{17}ON_4.OOC.CH_3$, was für den Grundkörper $C_{24}H_{18}ON_4$ oder $C_{12}H_9N_2.O.C_{12}H_9N_2$ ergibt. Folgende Struktur würde dieser Auffassung gerecht:

Aber auf Grund dieser Analysen allein konnte nicht mit genügender Sicherheit diese Formel aufgestellt werden, denn andere Elementaranalysen gaben abweichende Resultate. Zuletzt führten wir die Verbrennungen des Acetylderivates mit Bleichromat statt mit Kupferoxyd aus:

I 0,1479 gr Substanz gaben 0,3800 gr CO_2 und 0,0617 gr H_2O
II. 0,1503 » - » » 0,3885 » » » 0,0663 » »
III. 0,1208 » » » 12,1 cm^3 N_2 (18 °, 750 mm).
$C_{28}H_{22}O_4N_4$: Ber. C: 70,29 H: 4,63 N: 11,71 %
Gef. C: I. 70,09 » 4,67
II. 70,51 » 4,51 » 11,6

Diese Resultate ließen an einen Stoff der Formel $C_{28}H_{22}O_4N_4$ denken, die aufzulösen wäre in:

wobei der Grundkörper ebenfalls der Formel $C_{24}H_{18}O_2N_4$, dem ersten prozentual gleich, entsprechen würde.

Da beide Körper annähernd gleich hoch molekular sind, können die Molekulargewichtsbestimmungen nicht die Entscheidung bringen. Leider sind quantitative Verseifungen zur Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen — der zweite Körper hätte zwei solcher Gruppen — nicht zuverlässig genug, besonders wenn man gezwungen ist, mit relativ kleinen Mengen zu arbeiten.

Verseifung des Acetylderivates. Das Acetylderivat $C_{28}H_{22}O_4N_4$ wird beim Erwärmen mit Natronlauge leicht verseift und liefert dabei schön rotglänzende Kristalle des Natriumsalzes, dessen dunkelrote wäßrige Lösung mit Säuren ein gelblichgrünes metallglänzendes Pulver bildete. Aus Nitrobenzol erhielten wir kleine braune Nadeln vom Smp. 265 °.

0,1660 gr Substanz gaben 0,4448 gr CO_2 und 0,0727 gr H_2O
0,1385 » » » 17,8 cm^3 N_2 (24 °, 743 mm)
$C_{24}H_{18}O_2N_4$: Ber. C: 73,07 H: 4,60 N: 14,21 %
Gef. C: 73,10 H: 4,90 N: 14,44 %

Qualitativ zeigte die Substanz folgende Reaktionen: mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure: violette bis purpurrote Färbung, mit konz. Salzsäure: blaue, rotstichige Farbe beim Erwärmen, in Alkohol ziemlich löslich bei längerem Kochen, und gibt daraus rote, grünschimmernde Kristalle.

Spaltungsreduktion. Vorversuche zeigten, daß hier wieder die Reduktion mit Stannochlorid und konz. Salzsäure am besten vor

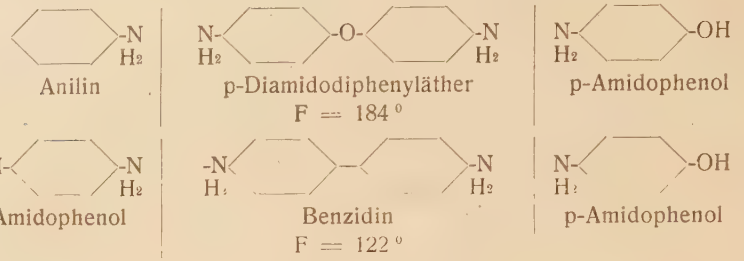
sich geht, um den Azokörper in seine Bestandteile zu spalten. 5 gr des Acetylderivates wurden mit der entsprechenden Menge Natronlauge auf dem Wasserbad verseift; beim Erkalten schied sich das Natriumsalz aus der überschüssigen Lauge als schöne, große rote Blättchen fast vollständig aus. Dieses Natriumsalz lösten wir in Wasser, wobei die Lösung dunkelrot wurde, und versetzten es mit einem Überschuß von Stannochlorid in konz. Salzsäure; nach einigen Stunden Erhitzen auf dem Wasserbade entfärbte sich die Lösung vollständig. Beim Erkalten schied sich ein silbergrauer Kristallbrei aus, offenbar ein Zinndoppelsalz. Bei starkem Verdünnen mit Wasser löste er sich auf. Das Zinn-ion wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Stanno- und Stannisulfid abfiltriert, das Filtrat im Vacuum stark eingeengt, wobei überschüssiger Schwefelwasserstoff und die niedrige Temperatur die Oxydation so ziemlich ausschließen. Vom ausgeschiedenen Schwefel wurde dann abfiltriert; dabei färbte sich das Filtrat schön rosa-violett; bei vorsichtigem Neutralisieren bis zur schwach alkalischen Reaktion fiel ein weißer, flockiger Körper aus, der sofort abfiltriert und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurde. Die sich schön violett färbende Lösung wurde sofort mit Wasserdampf abdestilliert unter Zusatz von Zinkstaub, wobei die Lösung sich wieder entfärbte.

1. Das mit Wasserdampf erhaltene Destillat gab keine Isonitrilreaktion und keine einwandfreie Reaktion auf Anilin.

2. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Rückstand färbte sich beim Erkalten vorübergehend blau, dann braun; beim Ansäuern mit Salzsäure entwickelte der Zinkstaub kräftig Wasserstoff und die Lösung wurde wieder entfärbt. Die qualitativen Reaktionen wiesen ganz deutlich auf *p-Aminophenol*, u. a. die bekannte Violettfärbung mit Ferrichlorid, die allmählich ins Braune übergeht; der größte Teil wurde dann noch aus der neutralisierten Lösung mit Äther ausgezogen, dieser abdestilliert, der Rückstand in heißer Schwefelsäure aufgelöst, immer unter Zusatz von Zinkstaub. Es schied sich nach längerem Stehen das p-Aminophenolsulfat in feinen, langen Nadeln aus.

3. Der in schwach alkalischer Lösung ausgefällte Körper wurde sofort blau an der Luft, dann braun; er wurde zur Reinigung zweimal in Säure heiß aufgelöst und daraus mit Soda gefällt, veränderte sich aber immer wieder an der Luft; Umkristallisieren aus Benzol gab nur dunkle Schuppen von unbestimm-

barem Schmelzpunkt. Die Reduktion erfolgt entweder nach dem Schema:



oder:

Es war aber nicht genau festzustellen, ob Benzidin oder p-Diamidodiphenilather, dessen Smp. zufälligerweise identisch ist mit dem des p-Aminophenols, vorhanden war, zumal beide Basen chemisch sehr ähnliche Eigenschaften besitzen.

Da unser Vorrat uns nicht gestattete, mit größeren Mengen Substanz diese Spaltungsreduktion zu wiederholen, beschlossen wir, beide in Betracht kommende Körper auf synthetischem Wege herzustellen, um sie dann mit den auf elektrochemischem Wege erhaltenen zu vergleichen.

E. Synthetischer Aufbau des Diphenylätherderivates.

Nach Erwägung aller theoretisch möglicher Synthesen schien es uns am einfachsten, folgenden Weg einzuschlagen:

Man diazotiert Anilin und kuppelt es mit Natrium- oder Kaliumphenolat nach bekannten Vorschriften; man kondensiert das erhaltene p-Monooxyazophenolkalium mit p-Chlornitrobenzol, analog der Häusermannschen Kondensation; man reduziert dann das so gewonnene Nitroderivat zum Amin unter Berücksichtigung der leichten Angreifbarkeit der Azo- und Äthergruppe. Man diazotiert schließlich dieses Amin und kuppelt es mit Phenol; der Oxykörper sollte dann den Smp. 265° und sein Acetylderivat den Schmelzpunkt 257° zeigen.

Experimentelles:

a) Azobenzolyl-p-nitrophenyl-äther.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4-O-C_6H_4.NO_2$. Das leicht zu gewinnende p-Monooxyazobenzol[1]) wird nach den Vorschriften von *Hantzsch*[2]) ins Kaliumsalz übergeführt.

[1]) A. 350, 83 (1906).
[2]) C. 1910, I. 618—624.
C. 1911, I. 1163.
B. 43. 106—113.

Für die Kondensation setzten wir eine große Serie systematischer Vorversuche an; sie zeigten, daß die Kondensation am besten folgendermaßen vor sich geht: Das Kalium-mono-oxy-azobenzol wird in die vierfache Menge geschmolzenen p-Chlornitrobenzols eingetragen, bei 250 °, nach zwölfstündigem Erhitzen auf diese Temperatur wird das Kondensationsprodukt in überraschend guter Ausbeute erhalten (89 %), obschon der Einfluß der Azogruppe nicht so günstig ist wie der einer Nitrogruppe in p-Stellung im Benzolkern. Die Ursache des unerwarteten Erfolges ist wohl in dem Umstande zu suchen, daß das Kaliumsalz des Monooxyazokörpers sich in der p-Chlornitrobenzolschmelze vollständig auflöst. Es wurden so kleine, braune Kristalle erhalten, löslich in Benzol und Essigester, ziemlich schwer löslich in Alkohol, mit dem Schmelzpunkt 125 °; in der Literatur unbekannt.

Er ist noch in Äther leicht löslich unter Gelbfärbung; in Eisessig etwas schwerer, in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure löst er sich leicht auf und gibt eine intensive braunrote Färbung, in konzentrierter Salzsäure dagegen schwer löslich und färbt sie nur orangegelb beim Erhitzen; in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich. Am besten läßt er sich aus Alkohol umkristallisieren.

0,2143 gr Substanz gaben 0,5317 gr CO_2 und 0,0843 gr H_2O.
0,2053 gr Substanz gaben 23,59 cm^3 N_2 (21 °, 741 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N_3$

ber. C: 67.69 H: 4.10 N: 13.16 %
gef. C: 67.69 H: 4.40 N: 13.01 %

b) Azobenzolyl-p-aminophenyläther.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4\text{-}O\text{-}C_6H_4.NH_2$. Es wurden wieder mehrere Vorversuche angestellt, um die geeignetste Reduktionsmethode aufzufinden: am besten verlief die Reduktion mit etwas überschüssigem Natriumsulfid in verdünnter alkoholischer Lösung (1:1) auf dem Wasserbade; schon beim Erkalten der Lösung schieden sich hellbraune glänzende Schuppen aus, in guter Ausbeute (90 %), am besten umkristallisierbar aus wäßrigem Alkohol, mit dem Schmelzpunkt 100 bis 101 °; sie sind in Äther ziemlich löslich, in Eisessig leichter löslich, und färben die Lösungen hellgelb. Sie geben mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure rotbraune Färbungen, rötlicher als die entsprechenden Färbungen

des Nitroderivates; der Körper ist schwer löslich in verdünnten Säuren und färbt sie nur gelb; zum Unterschied des Nitroderivates löst er sich beim Erwärmen in konzentrierter Salzsäure unter Dunkelrotfärbung ziemlich leicht auf, etwas schwerer schon in 5-n-Salzsäure in der Siedehitze. Er läßt sich auch aus Benzol umkristallisieren, ist aber darin sehr leicht löslich. Für die Elementaranalysen konnten die Verbrennungen nur mit Bleichromat ausgeführt werden:

0,1289 gr Substanz gaben 0,3519 gr CO_2 und 0,0641 gr H_2O
0,2143 gr Substanz gaben 27,5 cm^3 N_2 (21 °, 5, 741 mm).

$C_{18}H_{15}ON_3$

ber. C: 74.70 H: 5.22 N: 14.53 %
gef. C: 74.48 H: 5.56 N: 14.51 %

Bei längerem Kochen mit überschüssigem Natriumsulfid bildet sich das entsprechende Hydrazo-Derivat in schönen, schwach gelblichen grauen Schuppen F = 212 °, die sich beim Stehenlassen oder Trocknen in das Azo-Derivat umwandeln.

c) 4'Oxy-4,-4''-bis-azobenzolyläther.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$. Der Aminophenyl-azobenzolyläther wurde in heißer konz. Salzsäure aufgelöst, dann sofort in Eiswasser gegossen, wobei es sich in ganz feinem Zustande ausschied, als graue Flocken und bei 0 ° bis 5 ° diazotiert.

Trotz der überschüssigen Salzsäure löst sich das Diazoniumchlorid nur partiell dunkelbraun auf; der größte Teil bleibt ungelöst als gelbbräunliche Flocken. Es kuppelt aber mit großer Leichtigkeit mit Kalium-phenolat und das Reaktionsprodukt schied sich als brauner Niederschlag aus, aus der alkalischen Lösung. Ebenso glatt verläuft die Kupplung mit Beta-Naphtol. Dieses Kupplungsprodukt mit Phenol wurde aus Eisessig umkristallisiert und gab kleine braune Kristalle vom Schmelzpunkt 198 °. Sie sind in Lauge ziemlich schwer löslich unter Rotfärbung und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, ebenso mit konzentrierter Salpetersäure; sie sind sehr leicht löslich in Äther und Benzol. Sie sind also sicher nicht identisch mit dem elektrochemisch erhaltenen Körper derselben Zusammensetzung vom Smp. 265 °.

d) 4'Acetoxy-4,4''bis-azobenzolyläther.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CO\,CH_3$. Mit Essigsäureanhydrid ließ sich der Körper sehr leicht acetylieren, schied aber nicht schon in der Wärme schwer lösliche orangerote Kriställchen aus wie unser elektrochemisches Acetylderivat, sondern erst nach Einengen und Abkühlen der Lösung, hellbraune Blättchen, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit dem Schmelzpunkt F = 183°, aus Benzol umkristallisiert. Er ist in Natronlauge schwer löslich und schwer verseifbar; nach langem Kochen löst er sich braunrot auf. Säuren fällen aus diesen alkalischen Lösungen den freien Oxykörper dunkelbraun aus. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er kirschrote Färbungen.

Er ist also schon in seinen qualitativen Reaktionen ganz verschieden von unserem elektrochemischen Produkt.

Daß jedoch zweifellos die Diazotierung und die Kupplung mit Phenol in p-Stellung geglückt ist, zeigten eine Spaltungsreduktion, die sehr leicht p-Aminophenol nachzuweisen erlaubte und eine Stickstoffbestimmung dieses Acetylderivates (mit Bleichromat):

0,2150 gr Substanz gaben 25,1 cm^3 N_2 (22,5°, 742 mm)

$C_{26}H_{20}O_3N_4$

ber. N: 12.84 %
gef. N: 13.16 %

Unser elektrochemisches Acetylderivat war also nicht identisch mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen 4'-Acetoxy-4,4''-bis-azobenzolyl-äther. Nur den Grundkörper, also der freie Oxykörper, ist mit ihm isomer.

Synthese des Biphenyl-bis-azophenol.

Wir diazotierten Benzidin in der üblichen Weise und kuppelten mit Phenol; es schied sich ein dunkelbrauner Körper aus, der, ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, rotbraune, grünlich schimmernde Nadeln gab vom Schmelzpunkt 285°, in Äther, Benzol, Alkohol ziemlich schwer löslich mit roter Farbe, leicht löslich in Nitrobenzol. Aus letzterem Lösungsmittel gab er grünlich-braune Kriställchen, leicht löslich in Essigsäureanhydrid, woraus er sich in der Wärme als orangerotes Diacetylderivat abscheidet, leicht löslich endlich in Lauge mit roter Farbe; aus überschüssiger Lauge schied sich das Natriumsalz als stark glänzende rotorange große Blättchen ab; ergibt mit konzentrierter

Schwefelsäure und Salpetersäure eine schöne violette bis purpurrote Färbung, je nach der Konzentration. Der Farbstoff zeigte sich also qualitativ identisch mit dem elektrochemischen Derivat. Er ist bereits in der Literatur angeführt[1]), aber seine Beschreibung ist ungenügend. Das synthetische Diacetylderivat F = 246 bis 248° konnte aber, wie das elektrochemische, durch öfteres sorgfältiges Umkristallisieren in absolutem Benzol auf 256° getrieben werden.

Somit ist die Konstitution unseres zweiten Körpers bewiesen; wir haben also durch den anodischen Sauerstoff aus Azobenzol einen Benzidinfarbstoff erhalten, eben das 4,4-Di(4-oxyphenylazo)-biphenyl.

Theorie der elektrochemischen Oxydation von Azobenzol.

Azobenzol läßt sich nur in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oxydieren, und zwar offenbar zuerst zu Azoxybenzol, das sofort zu p-Oxyazobenzol umgelagert wird unter dem Einfluß der Schwefelsäure. Das p-Monooxyazobenzol, ebenfalls nicht isolierbar, wird momentan zu p-Dioxyazobenzol weiter oxydiert, das gegenüber dem anodischen Sauerstoff beständig ist; es wird nur zum Teil zu Chinonazin oxydiert.

Dann findet eine Kondensation statt, indem zwei Mol. Monooxyazobenzol an der freien p-Stellung sich miteinander verketten zu einem Benzidinderivat, in Übereinstimmung mit der Theorie der schon erwähnten Patente der B. A. S. F.

Es verkettet sich auch weiter eine größere Anzahl Azobenzolmolekeln miteinander, so daß sehr hochmolekulare Diphenylderivate entstehen.

Diese werden teilweise abgebaut zu p-Aminophenol, Phenol, Ammoniak und Essigsäure.

Die eventuell sich bildenden o-Oxykörper, das p-Aminophenol und ein Teil des Azobenzols werden zu stickstoffarmen Harzen oxydiert.

Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols zeigt weitgehender Parallelismus mit der anodischen Oxydation des Benzols und Phenols: Bildung von Phenol und Hydrochinon; Brenzkatechin wird dabei zu Harz oxydiert, aus Hydrochinon entsteht Chinon;

[1]) IV. 1418; Richter Lex. II. 2099.
Ber. 27, 3360 (1894).
B. 36, 2973 (1903).

es bildet sich sogar ebenfalls ein p, p'-Diphenol, neben höher molekularen Kondensationsprodukten.

Sicher ist, daß die Oxydation des Azobenzols niemals nach den Behauptungen von Heilpern verläuft; der Prozeß ist außerordentlich viel komplizierter und von Tetraoxyazobenzol war keine Spur zu finden; höchstens eine Mischung unserer beiden isolierten Körper, wie sie sich z. B. in dem alkoholischen Extrakt vorfindet, könnte eine Elementaranalyse geben wie die von Heilpern. Um so erstaunlicher erscheint es uns, daß der Irrtum von Heilpern sich so lange Zeit ohne Widerspruch in der Literatur behaupten konnte, als klassisches Beispiel für weitgehende Kernhydroxylierung mittelst des anodischen Sauerstoffes.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Azobenzol wird elektrochemisch oxydiert nur mit Schwefelsäure und Platinode; ein Diaphragma und starke Abkühlung sind unentbehrlich.

2. Unter diesen Umständen konnte p-Dioxyazobenzol isoliert werden, entstanden unter Eintritt zweier Kernhydroxyle in p-Stellung im Azobenzol.

3. Ebenso wird ein Biphenyl-bis-azophenol isoliert, entstanden durch Verkettung zweier Molekeln Azobenzol und Kernhydroxylierung in p-Stellung.

4. Es bilden sich noch sehr hochmolekulare Harze, die den Charakter komplizierter Benzidinfarbstoffe zu haben scheinen.

5. Der synthetisch aufgebaute 4'-Oxy-4,4''bis-Azobenzolyläther, isomer mit dem Biphenyl-bis-azophenol, zeigte sich nicht identisch mit dem elektrochemischen Benzidin-bis-azophenol, während das synthetische Benzidin-bis-azophenol mit dem elektrochemischen übereinstimmte.

6. Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols verläuft somit parallel mit der Oxydation von Benzol und Phenol: Bildung eines p-Dioxybenzols, eines p-Dioxy-diphenylderivates und hochmolekularer Harze.

Die konzentrierte Schwefelsäure war nötig, um das zuerst sich bildende Azoxybenzol sofort in p-Monooxyazobenzol umzulagern; dieses wird einerseits momentan weiteroxydiert.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Chemikers Dr. Oskar Jaeck-Imhof wurde ich am 17. September 1895 in Barmen geboren.

Ich besuchte die Primarschule und das Lycée in Lille (Nordfrankreich), woselbst ich 1913 an der naturwissenschaftlichen Fakultät das Diplom als „bachelier és-sciences" erhielt. Ab Wintersemester 1914 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Im Frühjahr 1917, nach wiederholter Unterbrechung durch Militärdienst, und im Sommer 1918, bestand ich die beiden Vorexamina.

Vom Juni 1918 ab bis Sommer 1919 war ich als Chemiker in der Gasstelle Zürich tätig.

Meine unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter am chemischen Institut der Universität Basel im Sommer 1919 begonnene Arbeit wurde im Herbst 1921 zum Abschluß gebracht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Fichter, dem ich über drei Semester lang als Privatassistent näher treten durfte, meinen aufrichtigen Dank für die bewährten Ratschläge und für sein Wohlwollen auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Fr. Fichter, H. Rupe, A. Hagenbach, O. Senn, P. Ruggli, A. Bernoulli, H. Zickendraht, H. Kreis.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Wolfgang Jaeck.